

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101364

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 3 C 3/19

C 0 3 C 3/19

C 0 8 K 3/40

C 0 8 K 3/40

// C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-255035

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 9 月 26 日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 臼井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大崎 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機樹脂に燃焼時の発煙抑止機能を付与する低融点ガラス

(57) 【要約】

【課題】 ガラス転移点が低く、耐水性に優れ、塩化ビニル等の樹脂と一体成形後、加熱焼成時に高い発煙抑止機能を有するガラスを得る。

【解決手段】 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} : 18 \sim 30\%$ 、 $\text{ZnO} : 10 \sim 55\%$ 、 $\text{MgO} : 0 \sim 20\%$ 、 $\text{ZnO} + \text{MgO} : 30 \sim 55\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 : 15 \sim 35\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 1 \sim 5\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 : 8 \sim 20\%$ 、 $\text{SO}_3 : 1 \sim 13\%$ の組成を有しガラス転移点が 380°C 以下である低融点ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的にモル表示で次の組成を有するとともに、380℃以下のガラス転移点を有し、有機樹脂に燃焼時の発煙抑止機能を付与する低融点ガラス。

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	18～30%、
ZnO	10～55%、
MgO	0～20%、
$\text{ZnO} + \text{MgO}$	30～55%、
P_2O_5	15～35%、
Al_2O_3	1～5%、
B_2O_3	8～20%、
SO_3	1～13%。

【請求項 2】 370℃以下のガラス転移点を有する請求項 1 記載の有機樹脂に燃焼時の発煙抑止機能を付与する低融点ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塩化ビニル等の有機樹脂を混練成形して作成した複合物に、加熱燃焼時の発煙抑止機能を付与する非鉛系の低融点ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】 低融点すなわち低ガラス転移点を示すガラスとして鉛系のものがよく知られている。鉛化合物を含まないガラスについては、低温封着用途や樹脂複合用途を目的にしてリン酸と酸化亜鉛を含む組成のガラスが開発されている。例えば、米国特許第 4940677 号明細書、同第 5021366 号明細書、同第 4996172 号明細書、同第 5122484 号明細書、同第 52523 号明細書、同第 5256604 号明細書には、 P_2O_5 、 ZnO 、 R_2O ($\text{R} : \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) を基本とする組成の低融点ガラスが開示されている。

【0003】 また、米国特許第 5246484 号明細書、同第 5281560 号明細書には、 P_2O_5 、 SnO 、 ZnO を基本とする組成の低融点ガラスが開示されている。一方、特開昭 51-146510 号公報、特開昭 52-11211 号公報、特開昭 52-133311 号公報、特開昭 52-133313 号公報、特開平 8-183632 には、低融点ガラス組成物として、 P_2O_5 、 ZnO 、 R_2O 、 B_2O_3 からなるガラスが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらのガラスは、いずれも樹脂との成形体を加熱焼成した際の発煙抑止性能、耐水性、ガラス作成時の成形性のすべてを十分に満足するものではなかった。本発明は、無鉛低融点のガラスであって、成形性が良好で、耐水性に優れ、かつ、樹脂との成形体を加熱焼成した際の発煙抑止機能を良好に発現するガラスを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、実質的にモル表示で次の組成を有するとともに、380℃以下のガラス転移点を有し、有機樹脂に燃焼時の発煙抑止機能を付与する低融点ガラスを提供する。

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	18～30%、
ZnO	10～55%、
MgO	0～20%、
$\text{ZnO} + \text{MgO}$	30～55%、
P_2O_5	15～35%、
Al_2O_3	1～5%、
B_2O_3	8～20%、
SO_3	1～13%。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の低融点ガラスは、380℃以下のガラス転移点を示す。特に、370℃以下のガラス転移点を示すことが好ましい。

【0007】 本発明の低融点ガラスは、有機樹脂に燃焼時の発煙抑止機能を付与する。ここでいう有機樹脂とは、1 種以上の樹脂からなる、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂である。特に、塩素を含む樹脂に効果がある。例えば、塩化ビニル系樹脂、塩素化塩化ビニル系樹脂、塩素化ポリエチレン系樹脂、ポリエピクロロヒドリン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、等があり、特に塩化ビニル系樹脂に効果的である。

【0008】 塩化ビニル系樹脂には他の樹脂をブレンドしてもよい。ここでいう他の樹脂としては例えば、酢酸ビニル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系樹脂、MBS 樹脂（メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体）、ABS 樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、アクリル樹脂などがある。

【0009】 この有機樹脂には安定剤、滑剤等の種々の添加剤が配合されていてもよい。配合しうる添加剤として、例えば、フタル酸エステルなどの可塑剤、ステアリン酸誘導体などの滑剤、ヒンダードフェノール類などの酸化防止剤、有機スズ化合物などの熱安定剤、ベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤、顔料などの着色剤、界面活性剤などの帯電防止剤、難燃剤、充填剤などがある。

【0010】 次に、本発明の低融点ガラスの組成について説明する。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O は、合計量が 18～30 モル%であることが必要である。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O は、1 種類のみを用いても 2 種類以上混合して用いても支障ない。合計量が 18 モル%未満ではガラス転移点が高くなり、樹脂と混練後に加熱焼成した際のガラスの樹脂への被覆性が低下するため発煙抑止性能が発現しにくくなる。合計量が 30 モル%超ではガラスの耐水性が低下するため不適当である。好ましくは 19～28 モル%である。

【0011】 ZnO は、10 モル%未満ではガラスの耐水性が不十分であり、55 モル%超ではガラス転移点が

上昇したりガラスの失透性が増大するため不適当である。好ましくは15～45モル%とされる。

【0012】MgOは必須ではないが、ZnOと同様の機能を持つため、20モル%まで含有することができ。これを超えると、ガラス転移点が増大する。好ましくは0～18モル%とされる。

【0013】ZnO、MgOは、合計量が30～55モル%であることが必要である。ZnO、MgOは1種類のみを用いても2種類混合して用いてもよい。合計量が30モル%未満では、ガラスの耐水性が充分でなく、55モル%超ではガラス転移点が増大したりガラスの失透性が増大するため不適当である。好ましくは32～50モル%である。

【0014】P₂O₅は、15モル%未満ではガラス化し難くなり、35モル%超では耐水性が低下するため不適当である。好ましくは18～30モル%である。

【0015】Al₂O₃は、1モル%未満では耐水性が低下し、5モル%超では溶解が困難で均質なガラスが得られないため不適当である。好ましくは1～3モル%である。

【0016】B₂O₃は、8モル%未満では温度上昇に対するガラスの粘性の低下が急激であり所望の形状に成形し難く、20モル%超ではガラス転移点が増大し耐水性も低下するため不適当である。好ましくは8～15モル%である。

【0017】SO₃は樹脂との成形体を加熱焼成する際の発煙抑止機能付与のために必須の成分であり、1～13モル%含有する必要がある。1モル%未満では発煙抑止機能が十分に発現されず、13モル%超ではガラスの耐水性が低下するため不適当である。好ましくは2～12モル%である。

【0018】Li₂O、Na₂O、K₂O成分の原料としては、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃などの炭酸塩の他、水酸化物、硫酸塩、塩化物、リン酸塩化合物などが使用できる。ZnO、MgO成分の原料としては、ZnO、MgOなどの酸化物の他、リン酸亜鉛などのリン酸塩や水酸化マグネシウムなどの水酸化物、硫酸亜鉛などの硫酸塩が使用できる。

【0019】P₂O₅成分の原料としては、正リン酸(H₃PO₄)やリン酸アンモニウムなどの他、アルカリ成分や亜鉛、アルミニウム成分との化合物の形で使用してもよい。Al₂O₃成分の原料としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどが使用できる。

【0020】B₂O₃成分の原料としては、無水ホウ酸(B₂O₃)やホウ酸(H₃BO₃)、ホウ砂(Na₂B₄O₇・10H₂O)などが使用できる。SO₃成分の原料としては、例えば硫酸亜鉛などを使用できるが、ガラス中にSO₃を残存させることができれば、他の原料、方法を用いてもよい。

【0021】本発明の低融点ガラスの製造手段として

は、特に制限がなく、例えば、原料を調合して得られた、原料粉体または濃厚な水溶液やスラリーを100～400℃で乾燥・仮焼した後、白金るつぼ中で800～1200℃で熔融する方法が好適である。このガラス融液は、適宜公知の方法でファイバや粉末等の種々の形態のガラスに成形できる。

【0022】本発明のガラスにおいては、本発明の効果を損なわない範囲において上記以外の成分が存在していても支障ない。例えばガラスの流動特性の調整や安定性の調整のためにCaO、SrO、BaOなどの酸化物を加えてもよい。またFeO、Fe₂O₃、CuO、Cu₂Oなどの遷移金属酸化物を、発煙抑止機能の調整のために加えてもよい。

【0023】

【実施例】例1～例4が実施例、例5～例8が比較例である。表1に示した組成のガラス400gになるように原料を調合、混合し、これを白金るつぼに入れて900℃で30分熔融した後、ステンレス板上に流し出して板状のガラスを成形した後、徐冷した。粉末ガラスの作製では白金るつぼ中の融液をステンレスローラーに流し込み、フレークを得た後、これをアルミナボールミルで約90分間、粉碎して得た。表1に得られたガラスの組成をモル%表示で示した。

【0024】得られたガラスの物性を表1に併せて示した。ガラス転移点(T_g)はDTAにより測定した。耐水性は、30×30×2mmの板状のガラス試料を90℃の水中に20時間浸漬した後の単位面積あたりの重量減少量として測定した。5mg/cm²未満を○、5mg/cm²以上10mg/cm²未満を△、10mg/cm²以上を×で示した。また50～300℃までの平均線熱膨張係数(α)を、熱膨張計で測定した。

【0025】さらに成形性を示す指標としてフローボタン径を測定した。これは、100メッシュ以下の粉末ガラスを、体積で0.5ccに相当する量を1/2インチ(12.8mm)の直径でプレス成形し、アルミナ基板の上にのせ、700～900℃で熱処理したときにガラスが軟化流動して得られたフローボタンの直径を測定することによって粘性の温度変化を評価したものである。

【0026】得られたガラスと塩化ビニル樹脂とを複合した組成物の発煙特性を評価した結果を表1に示した。塩化ビニル単独重合体からなる塩化ビニル樹脂(平均重合度800)50重量%、各ガラス粉末50重量%とからなる組成物を、180℃のロールで7分間混練後、プレスにより180℃、100kg/cm²の条件で成形しテストピースを得た。これを小型バーナーで約800℃まで加熱した際の発煙抑止効果を肉眼で判定した。

【0027】またテストピースの耐水性を、50℃の水中に10時間浸漬後の重量減少率を測定することで評価した。その際、比較としてガラス粉末の代わりに、炭酸カルシウムを同量、樹脂と混練成形したものの評価も行

った結果、重量減少率が0.12wt%となったため、
これより小さければ、実用上問題ないとした。

【0028】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8
ガラス組成								
Li ₂ O	4.5	7.9	8.0	9.8	6.0	6.2	7.6	8.1
Na ₂ O	10.2	5.6	9.5	8.9	5.2	8.8	7.5	8.0
K ₂ O	5.8	6.6	8.5		5.3	7.6	7.6	8.9
ZnO	37.8	40.3	29.0	35.3	33.8	38.0	38.5	39.0
MgO			11.4					
P ₂ O ₅	23.7	20.2	20.1	23.0	23.5	27.0	29.0	34.0
Al ₂ O ₃	1.6	1.7	1.5	1.8	1.7	1.8	1.8	2.0
B ₂ O ₃	9.3	9.7	9.0	9.2	9.5	10.5		
SO ₃	7.1	8.1	3.1	12.0	15.0	0.1	8.0	
ガラス特性								
T _g (°C)	360	355	375	361	350	355	300	310
耐水性	○	○	○	○	×	○	△	○
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	110	105	100	103	110	103	160	150
フローボタン径(mm)								
700°C	22	20	18	23	20	19	25	22
800°C	26	25	20	28	27	23	47	45
900°C	30	28	26	32	30	27	70	65
樹脂特性								
発煙抑止性	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	×
耐水性 (wt%)	0.05	0.03	0.03	0.09	0.40	0.03	0.08	0.06

【0029】

【発明の効果】本発明からなる無鉛低融点ガラス組成物は、充分な耐水性を維持しながら、塩化ビニル等の樹脂

と混練成形後、加熱焼成時に高い発煙抑止機能を付与させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 本村 了

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 杉浦 富弥

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内